

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JPAB

CLIPPEDIMAGE= JP363270771A

PUB-NO: JP363270771A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63270771 A

TITLE: HEAT RADIATING COATING COMPOSITION

PUBN-DATE: November 8, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HOSOKAWA, ETSUO

HASHIMOTO, HIROSHI

TOMITA, KAZUHIRO

INT-CL_(IPC): C09D005/00; C09D003/82 ; C09D005/00

US-CL-CURRENT: 524/588

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the title coating compsn. which gives a coating film excellent in radiation rate, heat (impact) resistance and adhesion with a glass or ceramics substrate, by dissolving or dispersing a particular resin, an infrared radiating substance and a glass frit in an org. solvent.

CONSTITUTION: 100pts.wt., in terms of the amt. of nonvolatile content, mixture (A) of 100pts.wt. at least one member (a) selected from a polyborosiloxane resin, a polycarbosilane resin, a polysilastyrene resin, a polytitanocarbosilane resin and a polysilazane resin and optionally 5~500pts.wt. silicone resin (b), 10~300pts.wt. infrared radiating substance (B) (e.g., ZrO_2) such as a metal oxide and ceramic powder, 30~300pts.wt. glass frit (C), and optionally a pigment (D) are dissolved or dispersed in an org. solvent (e.g., N-methyl-2-pyrrolidone).

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

No title available.

Patent Number: JP63270771
Publication date: 1988-11-08
Inventor(s): HOSOKAWA ETSUO; others: 02
Applicant(s): SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD
Requested Patent: ☐ JP63270771
Application Number: JP19870107217 19870430
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D5/00 ; C09D3/82 ; C09D5/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the title coating compsn. which gives a coating film excellent in radiation rate, heat (impact) resistance and adhesion with a glass or ceramics substrate, by dissolving or dispersing a particular resin, an infrared radiating substance and a glass frit in an org. solvent.
CONSTITUTION: 100pts.wt., in terms of the amt. of nonvolatile content, mixture (A) of 100pts.wt. at least one member (a) selected from a polyborosiloxane resin, a polycarbosilane resin, a polysilastyrene resin, a polytitanocarbosilane resin and a polysilazane resin and optionally 5-500pts.wt. silicone resin (b), 10-300pts.wt. infrared radiating substance (B) (e.g., ZrO₂) such as a metal oxide and ceramic powder, 30-300pts.wt. glass frit (C), and optionally a pigment (D) are dissolved or dispersed in an org. solvent (e.g., N-methyl-2-pyrrolidone).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-270771

⑬ Int. Cl.⁴C 09 D 5/00
3/82
5/00

識別記号

1 2 0
P M M
P P Q

庁内整理番号

7224-4J
A-7224-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月8日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 熱輻射塗料

⑯ 特 願 昭62-107217

⑰ 出 願 昭62(1987)4月30日

⑱ 発 明 者 細 川 悦 雄 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電
纜株式会社内
⑱ 発 明 者 橋 本 洋 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電
纜株式会社内
⑱ 発 明 者 富 田 和 博 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電
纜株式会社内
⑲ 出 願 人 昭和電線電纜株式会社 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 須山 佐一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

熱輻射塗料

2. 特許請求の範囲

(1) (イ) ポリボロシロキサン樹脂、ポリカル
ボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタ
ノカルボシラン樹脂、ポリシラザン樹脂から選ば
れた 1種または 2種以上と、(ロ) 赤外線放射物
質と、(ハ) ガラスフリットとを有機溶剤に溶解
または分散してなることを特徴とする熱輻射塗料。

(2) (イ) のポリボロシロキサン樹脂、ポリカ
ルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチ
タノカルボシラン樹脂、ポリシラザン樹脂から選
ばれた 1種または 2種以上の不揮発分 100重量部
あたり、(ロ) の赤外線放射物質 10～ 300重量部
含有し、かつ(ハ) のガラスフリット 30～ 300重
量部含有する特許請求の範囲第1項記載の熱輻射
塗料。

(3) (イ) ポリボロシロキサン樹脂、ポリカル
ボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタ

ノカルボシラン樹脂、ポリシラザン樹脂から選ば
れた 1種または 2種以上と、(イ') シリコーン
樹脂と、(ロ) 赤外線放射物質と、(ハ) ガラス
フリットとを有機溶剤に溶解または分散してなる
ことを特徴とする熱輻射塗料。

(4) (イ) のポリボロシロキサン樹脂、ポリカ
ルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチ
タノカルボシラン樹脂、ポリシラザン樹脂から選
ばれた 1種または 2種以上 100重量部あたり、
(イ') のシリコーン樹脂 5～ 500重量部含有し、
かつ(イ) のポリボロシロキサン樹脂、ポリカル
ボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタ
ノカルボシラン樹脂、ポリシラザン樹脂から選
ばれた 1種または 2種以上と(イ') のシリコーン
樹脂との合計量の不揮発分 100重量部あたり、
(ロ) の赤外線放射物質 10～ 300重量部含有し、
かつ(ハ) のガラスフリット 30～ 300重量部含有
する特許請求の範囲第3項記載の熱輻射塗料。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、基材との密着性に優れた塗膜が得られるポリボロシロキサン樹脂のような金属有機ポリマーを用いた熱輻射塗料に関する。

(従来の技術)

近年、暖房や調理等に利用する加熱方法として、赤外線輻射、特に遠赤外線輻射による方法が注目されており、その輻射体としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の酸化物を用いて溶射により、金属、ガラス、セラミックス等の基材上に直接セラミックス被膜を形成したものやセラミックス焼結体によるもの等が知られている。また、これらとは別に、従来より耐熱性塗料として知られているシリコン樹脂を主成分とする塗料に赤外線放射物質を添加したものをを用いて、各種基材上に輻射体を形成する方法も使用されている。しかし、これらの赤外線輻射体において、溶射によりセラミックス被膜を形成したものは、耐熱性や輻射率に優れている反面、得られる被膜の膜厚が厚くなるため、被膜の剥離が起こりやすいという

等の長所を有することから注目されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このような金属有機ポリマーを使用した塗料により形成した塗膜は、金属製の基材との密着性には優れているが、ガラスやセラミックス製の基材との密着性が低いという問題があった。

本発明はこのような従来の問題点を解決するためになされたもので、輻射率、耐熱性および耐熱衝撃性に優れ、かつガラスやセラミックス製の基材との密着性にも優れた塗膜が得られる熱輻射塗料を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

(問題点を解決するための手段)

本発明の熱輻射塗料は、(イ)ポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂、ポリシラザン樹脂から選ばれた1種または2種以上と、(ロ)赤外線放射物質と、(ハ)ガラスフリットとを有機溶剤に溶解または分散してなること、お

問題や、耐熱衝撃性が低いという問題がある。また、製作工程が複雑で、コストが高くなるという問題もある。また、セラミックス焼結体によるものは、溶射によるものと同様に、輻射率や耐熱性に優れ、さらに耐熱衝撃性にも優れている反面、製作コストが高いことや複雑な形状のものを成形することが難しいという問題がある。さらに、シリコン樹脂を主成分とする塗料を用いたものは、塗膜の製作工程が簡単で製作コストを低くできるが、シリコン樹脂そのものの耐熱温度がせいぜい250℃程度であり、300℃以上での連続使用というような苛酷な条件下では使用できないという問題がある。

一方、近年、ポリボロシロキサン樹脂のような金属有機ポリマーを有機溶剤に溶解した塗料に金属酸化物やセラミックス粉末を添加したものを基材に塗布し、これを高温で焼成することにより、無機化、すなわちセラミックス化させて得られる塗膜が、輻射率に優れ、400℃以上の温度での連続使用が可能で、また耐熱衝撃性にも優れている

よび(イ)ポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂、ポリシラザン樹脂から選ばれた1種または2種以上と、(イ')シリコン樹脂と、(ロ)赤外線放射物質と、(ハ)ガラスフリットとを有機溶剤に溶解または分散してなることを特徴としている。

本発明に使用される(イ)成分のポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂およびポリシラザン樹脂は、主鎖がSi、Ti、B等の金属元素およびO、N等からなり、側鎖にメチル基、フェニル基等の有機基が結合したもので、いずれも公知のものを使用することができる。

また、本発明においては、これらの樹脂と併用してシリコン樹脂を使用することが可能である。

このシリコン樹脂を使用する場合の配合量は、(イ)成分のポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂およびポリシラザン樹脂の合

計量 100重量部に対して、5～500重量部の範囲が好ましい。シリコーン樹脂の配合量が5重量部未満では塗膜の可塑性向上の効果が十分に得られず、500重量部を超えるとベース樹脂の優れた耐熱性が減殺される。

本発明に使用される(ロ)成分の赤外線放射物質は、一般に使用されている金属酸化物やセラミックス粉末を使用することが可能であり、例えば Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MnO_2 、 WO_2 、 NiO 、 CuO 、 CoO 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 Pr_6O_{11} 、 AlN 、 SiC 等や、さらに複数の金属の複合酸化物等が例示され、これらは単独で使用してもよいし、また混合物として使用してもよい。

この(ロ)の赤外線放射物質の配合量は、(イ)成分のポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂およびポリシラザン樹脂の合計量の不揮発分 100重量部あたり、あるいはこれら(イ)

成分と(イ')成分のシリコーン樹脂との合計量の不揮発分 100重量部に対して、10～300重量部の範囲が好ましい。(ロ)成分の配合量が10重量部未満ではその効果が十分に得られず、300重量部を超えると得られる塗膜の強度(硬度)や基材との密着性が低くなる。

そして、本発明は(イ)成分を結合剤の主成分として、これに(ロ)成分を添加し、さらに(ハ)成分のガラスフリットを添加することにより、ガラスやセラミックス等からなる基材との密着性を向上させたものである。この(ハ)成分のガラスフリットは公知のものを使用することができ、配合量は、(イ)成分のポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂およびポリシラザン樹脂の合計量の不揮発分 100重量部あたり、あるいはこれら(イ)成分と(イ')成分のシリコーン樹脂との合計量の不揮発分 100重量部に対して、30～300重量部の範囲が好ましい。(ハ)成分の配合量が30重量部未満では基材との密着性向上効

果および塗膜の強度が十分に得られず、300重量部を超えると膜厚が厚くなり、膜厚が不均一になりやすく、さらに耐熱衝撃性が低下する。

なお、本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、上述の各成分の他に顔料や、その他公知の添加剤を添加することができる。

本発明の熱輻射塗料は、例えば次のようにして製造される。

すなわち、(イ)～(ハ)の各成分を所定の比率で、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド等の極性有機溶剤やトルエン、キシレン等の非極性有機溶剤に溶解または分散させるか、あるいは予め同様な有機溶剤に溶解または分散させて液状にしたものを混合し、これを十分に攪拌することにより得られる。

このようにして得られた本発明の熱輻射塗料は、スプレーコート、フローコート、ディップコート、ロールコート等の常法によりガラスやセラミックス等からなる基材上に塗布することができ、そしてこれを使用した(ハ)成分のガラスフリットの

融点以上で焼付けることにより、(イ)成分の樹脂がセラミックス化し、薄膜で耐熱性に優れ、かつ輻射率に優れ、そして基材と十分に密着した塗膜が形成される。

(作 用)

そして上記の手段を用いることにより、(ハ)成分として添加したガラスフリットの溶融、固化によりガラスやセラミックス等からなる基材とも十分に密着する。

(実施例)

次に、本発明の実施例について説明する。

実施例 1～10

ポリボロシロキサン樹脂の50重量% N-メチル-2-ピロリドン溶液とシリコーン樹脂の50重量% キシレン溶液とを用いて、第1表および第2表に示す配合比に基づいて、各々の成分を混合し、アトライタで20時間攪拌してそれぞれ熱輻射塗料を作製した。

このようにして得た各熱輻射塗料を石英ガラス板にスプレーガンにより塗布し、第1表および第

2表に示す焼成温度で30分間加熱焼成して塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜の硬度、密着性、可撓性および耐衝撃性の各試験を行った。その結果を第1表および第2表に示す。

なお、表中の比較例は、ガラスフリットを用いずに第1表に示す配合比により作製した熱輻射塗料を用いて形成した塗膜の試験結果である。これらの結果も合わせて第1表および第2表に示す。

(以下余白)

第1表

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
配合比 (重量部)	樹脂	ポリボロシロキサン樹脂溶液					
	溶液	シリコン樹脂溶液					
	ガラス	CF-325	*1	20	20	50	100
	フリット	UP-142B	*2				
						20	50
	ZrO ₂		10			10	20
	TiO ₂		10				
	SiO ₂			30			
	Fe ₂ O ₃				10		
	NiO						10
特性	MnO ₂						10
	Fe、Mn、Cu、Co複合酸化物					10	
	焼成温度(℃)	950	950	950	950	850	850
	硬度	*4	9H 以上	9H 以上	9H 以上	9H 以上	9H 以上
	密着性	*5	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100
	耐熱衝撃性	*6	試験温度 (℃)	800	800	800	800
		結果	良好	良好	良好	良好	良好

*1: 日本板硝子社製、商品名(以下同じ)。

*2: ユニオン硝子工業社製、商品名(以下同じ)。

*3: 関東硝子社製、商品名(以下同じ)。

*4: 鉛筆硬度試験による(以下同じ)。

*5: 密着目テスト(100マスによる粘着テープテスト後の残存マス数で示す。)による(以下同じ)。

*6: 表中の試験温度に加熱後、水中に浸漬し、その後の塗膜の外観検査による。(以下同じ)

第2表

		実施例				比較例	
		7	8	9	10	1	2
配合比 (重量部)	樹脂	ポリボロシロキサン樹脂溶液					
	溶液	シリコン樹脂溶液					
	ガラス	CF-325	*1				
	フリット	UP-142B	*2				
		4020	*3				
				20	50	100	
	ZrO ₂			10		50	30
	TiO ₂		30		30	20	
	SiO ₂					50	
	NiO		10				20
特性	MnO ₂				10		
	CoO		10				
	Fe、Mn、Cu、Co複合酸化物		10				
	焼成温度(℃)	850	700	700	700	400	400
	硬度	*4	9H 以上	9H 以上	9H 以上	H 以上	H 以上
	密着性	*5	100 /100	100 /100	100 /100	0 /100	0 /100
	耐熱衝撃性	*6	試験温度 (℃)	800	600	600	800
		結果	良好	良好	良好	耐熱	耐熱

実施例11~17

ポリボロシロキサン樹脂の50重量% N-メチル-2-ピロリドン溶液、ポリカルボシラン樹脂の50重量% キシレン溶液、ポリシラスチレン樹脂の50重量% キシレン溶液、ポリチタノカルボシラン樹脂の50重量% キシレン溶液、ポリシラザン樹脂の50重量% キシレン溶液およびシリコン樹脂の50重量% キシレン溶液を用いて、第3表に示す配合比に基づいてそれぞれ熱輻射塗料を作製した。

このようにして得た各熱輻射塗料を用いて、実施例1と同様にして塗膜を形成し、同様な試験を行った。その結果を第3表に示す。

(以下余白)

〔発明の効果〕

以上の実施例からも明らかなように本発明の熱放射塗料によれば、赤外線輻射率、耐熱性および耐熱衝撃性に優れた塗膜が得られ、さらに得られる塗膜はガラスやセラミックス等からなる基材とも密着性に優れ、赤外線輻射加熱の輻射体に幅広く適用することができるものが得られる。

出願人 昭和電線電機株式会社

代理人 弁理士 須山 佐一

(ほか1名)

		実 施 例								
		11	12	13	14	15	16	17	18	
配 合 比 (部 分)	樹 脂	ポリボロシロキサン樹脂溶液		90	90	80		70	60	
		ポリカルボシラン樹脂溶液					80	70		
		ポリスチレン樹脂溶液	100					20	15	
		ポリデタノ カルボシラン樹脂溶液			10		10			
		ポリシラザン樹脂溶液				20			10	15
	シリコーン樹脂溶液		10			10	10	20	10	
	ガラス フリット	CF-325 +1		50	100					
		UP-142B +2			20	50	100			
		4020 +3						20	50	100
	赤 外 線 放 射 効 率 所	ZrO ₂			10	10	20		10	
TiO ₂							30		30	
SiO ₂			30						50	
Fe ₂ O ₃			10							
Al ₂ O ₃						10	10			
MnO ₂						10		10		
CoO						10				
Fe、Mn、Cu、Co配合化合物			10				10		20	
焼成温度 (℃)		950	950	850	850	850	700	700	700	
特 性	硬 度 +4	90	90	90	90	90	90	90	90	
	密着性 +5	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	

手続補正書

昭和 62 年 8 月 28 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1 事件の表示

昭和 62 年特許願第 107217 号

2 発明の名称

熱 輻 射 塗 料

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

川崎市川崎区小田栄 2 丁目 1 番 1 号

(225) 昭和電線電機株式会社

代表者 土 田 芳 男

4 代 理 人

東京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地

神田東山ビル 電話 03(254)1039

(7784) 弁理士 須 山 佐 一

(ほか1名)

5 補正命令の日付

自 発

6 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

7 補正の内容

- (1) 明細書第 7 頁第 10 行の「WO₂」を「W
O₃」と訂正する。
- (2) 明細書第 7 頁第 12 行の「V₂O₃」を
「V₂O₅」と訂正する。
- (3) 明細書第 9 頁第 10～11 行の「ジメチル
ホルムアミド」を「ジメチルアセトアミド」
と訂正する。
- (4) 明細書第 10 頁第 20 行の「塗布し、」の
後に「200℃で 10 分間、550℃で 10
分間乾燥した後」を挿入する。

以 上